

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-105676

(P2002-105676A)

(43) 公開日 平成14年4月10日 (2002.4.10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 2 3 F 11/00		C 2 3 F 11/00	B 4 D 0 7 5
B 0 5 D 1/38		B 0 5 D 1/38	4 F 1 0 0
3/02		3/02	Z 4 K 0 6 2
7/24	3 0 2	7/24	3 0 2 Y
B 3 2 B 9/00		B 3 2 B 9/00	A
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 17 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-94125 (P2001-94125)

(22) 出願日 平成13年3月28日 (2001.3.28)

(31) 優先権主張番号 特願2000-227036 (P2000-227036)

(32) 優先日 平成12年7月27日 (2000.7.27)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 501138046
 有限会社コンタミネーション・コントロール・サービス
 東京都八王子市千人町3丁目15番2号パー
 ミー248 301号

(72) 発明者 進藤 豊彦
 東京都八王子市千人町三丁目15番2号
 301号室

(74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武

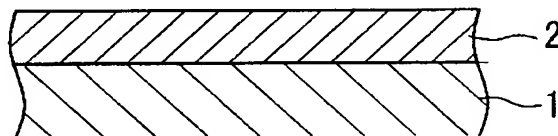
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コーティング膜とそれが施された部材及びコーティング膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 被覆面にクラック等が発生するおそれ無く、しかも、被覆面の耐性、特に、耐酸化性、耐食性、気体の透過防止等を向上させることができるコーティング膜とそれが施された部材及びコーティング膜の製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明のコーティング膜は、ステンレススチール板1の表面に、ペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含みかつペルヒドロポリシラザンの含有量がペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含むポリシラザン全体量に対して0.65～0.95である溶液を、大気中もしくは水蒸気を含む雰囲気中で熱処理して得られる二酸化珪素を主成分とする緻密層2を形成したことを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体の表面および／または内面の少なくとも一部に形成されるコーティング膜であって、ペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含みかつ前記ペルヒドロポリシラザンの含有量が前記ペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含むポリシラザン全体量に対して0.65～0.95である溶液を熱処理して得られる二酸化珪素を主成分とする緻密層を備えたことを特徴とするコーティング膜。

【請求項2】 前記緻密層上に、ペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含みかつ該ポリオルガノシラザンの含有量が前記溶液より多い第2の溶液を熱処理して得られる二酸化珪素を主成分とする第2の層を備えたことを特徴とする請求項1記載のコーティング膜。

【請求項3】 基体の表面および／または内面の少なくとも一部に形成されるコーティング膜であって、ペルヒドロポリシラザン単体、またはペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含みかつ前記ペルヒドロポリシラザンの含有量が前記ペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含むポリシラザン全体量に対して0.95～1.0である溶液を熱処理して得られる二酸化珪素を主成分とする緻密層上に、ペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含みかつ該ポリオルガノシラザンの含有量が前記溶液より多い第2の溶液を熱処理して得られる二酸化珪素を主成分とする第2の層を備えたことを特徴とするコーティング膜。

【請求項4】 前記第2の層上に、ペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含みかつ該ポリオルガノシラザンの含有量が前記第2の層のポリオルガノシラザンの含有量より少ない溶液を熱処理して得られる二酸化珪素を主成分とする第3の層を備えたことを特徴とする請求項2または3記載のコーティング膜。

【請求項5】 基体の表面および／または内面の少なくとも一部に形成されるコーティング膜であって、ペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含みかつ前記ペルヒドロポリシラザンの含有量が前記ペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含むポリシラザン全体量に対して0～0.65である溶液を熱処理して得られる二酸化珪素を主成分とする柔軟な層上に、ペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含みかつ該ポリオルガノシラザンの含有量が前記溶液より少ない第2の溶液を熱処理して得られる二酸化珪素を主成分とする第2の層を備えたことを特徴とするコーティング膜。

【請求項6】 前記柔軟な層および／または前記第2の層は、前記ポリオルガノシラザンの含有量が異なる複数の溶液それぞれを個別に熱処理して得られる二酸化珪素を主成分とする複数の層を積層してなることを特徴とす

る請求項2ないし5のいずれか1項記載のコーティング膜。

【請求項7】 前記基体と、該基体の表面および／または内面上に形成された層との間に、接着改良層を設けたことを特徴とする請求項1ないし6のいずれか1項記載のコーティング膜。

【請求項8】 金属、セラミックスまたは合成樹脂からなる部材の表面および／または内面の少なくとも一部に、請求項1ないし7のいずれか1項記載のコーティング膜を形成してなることを特徴とする部材。

【請求項9】 基体の表面および／または内面の少なくとも一部に、ペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含みかつこれらの含有量が所定の割合に調整された溶液を塗布し、

その後、当該溶液を大気中あるいは水蒸気を含む雰囲気中で熱処理し、二酸化珪素を主成分とする緻密層または柔軟な層とすることを特徴とするコーティング膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、コーティング膜とそれが施された部材及びコーティング膜の製造方法に関し、更に詳しくは、基体との熱膨張差や変形等によるストレスを緩和することで、クラック等の発生のおそれが無く、しかも、被覆面の耐性、特に、耐酸化性、耐食性、気体の透過防止等が向上したコーティング膜とそれが施された部材及びコーティング膜の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、IC、LSI、VLSI等の半導体デバイスの製造プロセスにおいては、加熱、エッチング、酸化等の各種処理、CVD、PVD、プラズマCVD等による成膜、スパッタリング、イオン注入等、様々なプロセスを行うために、様々な半導体製造装置が用いられている。これらの半導体製造装置では、各製造プロセスにおいては、通常、腐食性ガスや腐食性液体が頻繁に用いられており、そのために、これらの腐食性物質に接する金属製部材は腐食しやすく、パーティクル発生の原因となるばかりではなく、金属製部材中に含まれる金属不純物が装置内を汚染し、半導体ウェハに汚染による欠陥を発生させる懸念があった。例えば、ドライエッチングプロセスにおいては、塩化水素や臭化水素ガスなどの腐食性ガスを用いているために、エッチング装置に用いる鉄やアルミニウムなどの金属製部材の材質として、耐食性に考慮した材料を採用する必要に迫られていた。

【0003】半導体製造装置の金属材料としては、従来の鉄に代えてステンレススチールを用いたり、あるいはステンレススチールの表面に電解研磨を施し、さらにその上に不動態膜(Cr_2O_3)を形成することが行われている。また、ステンレススチールの中でも、耐食性に優

れているSUS316Lを用いることも行われているが、この場合においても、半導体製造装置の環境下では必ずしも十分満足できる耐食性を有しているとはいえない。また、その表面にさらにフッ素樹脂をコーティングすることも行われているが、このフッ素樹脂コーティング膜にも微量ながら金属不純物が存在しており、これが不純物汚染の原因ともなる。さらに、フッ素樹脂は使用温度に限界があるために、フッ素樹脂の耐熱温度を超えるような高温で処理する半導体製造装置には適用できなかった。

【0004】一方、半導体製造装置の金属材料として、アルミニウムが用いられている部分では、表面耐食性を高めるために、表面をアルマイト処理して耐食性を改善することも試みられている。しかしながら、アルマイト処理されたアルミニウム部材の表面には微細な孔が多数存在しているために、その孔の中に処理ガスが吸着され、以降の工程でこの吸着ガスが放出されることで、以降の後工程に悪影響を及ぼすおそれ大きい。また、表面に微細孔が存在すると、洗浄が困難で不純物汚染の原因ともなっている。

【0005】また、従来、高温条件下で使用される金属の防錆加工法として、ポリシラザンの熱分解物で金属製部材表面を被覆し高温耐食性を改善することも試みられている（特開平5-345983号公報）。この方法は、ペルヒドロポリシラザンあるいはポリオルガノシラザンを、金属製部材の表面に塗布した後、100～600℃で加熱してシリカガラス膜に転化させることにより、金属製部材に耐食性に優れた膜あるいは高温耐酸化性に優れた膜を被覆するものである。ペルヒドロポリシラザンを金属製部材の表面に塗布し、その後大気中で焼成すれば、緻密質のコーティング膜が得られる。また、ポリオルガノシラザンを金属製部材の表面に塗布し、その後大気中で焼成すれば、柔軟なコーティング膜が得られる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、ポリシラザンの熱分解物で金属製部材表面を被覆する方法では、ペルヒドロポリシラザンあるいはポリオルガノシラザン単体を単層で塗布したものであるから、緻密質のコーティング膜、あるいは柔軟性のコーティング膜は得られないものの、双方を兼ね備えた緻密質でしかも柔軟性のあるコーティング膜を得ることは困難であった。

【0007】例えば、ステンレススチール製のチャンバーの場合、その内面に耐酸化性を持たせるために、このチャンバー内面にペルヒドロポリシラザンを塗布し、その後大気中で焼成することで、二酸化珪素を主成分とするコーティング膜を施している。この場合、内面の凹凸をカバーするためと、耐酸化性を向上させるために、できるだけ緻密でしかも厚みのあるコーティング膜を施す必要があるが、塗布膜の膜厚を厚くしようとすると、膜

が重なったり、あるいはコーティング液が溜まる等により、塗布膜の膜厚に局所的に膜厚が厚くなる部分が生じ、その後の加熱処理の際にクラックや変型等の不具合が生じ易くなる。したがって、塗布膜の膜厚は全体的に薄くせざるを得ず、高々1.5～2μm程度が限界であった。

【0008】ペルヒドロポリシラザンから得られた膜自体は緻密で耐食性の高い膜であるが、このペルヒドロポリシラザンをステンレススチール等の金属の表面に塗布し、焼成した場合、素材である金属との熱膨張係数の違いから膜中にストレスがかかり、ピンホール、亀裂、マイクロクラック等の膜欠陥が生じ易い。また、金属の表面自体に鋭角なキズ、ピンホール、深い凹凸等の欠陥があった場合、膜厚を厚くしなければ金属の表面を完全に覆うことはできない。また、金属の表面をペルヒドロポリシラザンから得られた二酸化珪素膜で完全に覆うと、膜厚が厚くなり、膜中により多くのピンホール、亀裂、マイクロクラック等の膜欠陥が発生してしまう。以上により、上記のコーティング膜を施した金属では、膜欠陥から腐食が進み、結果的に耐食性が劣ることとなっていた。

【0009】一方、膜欠陥を減少するには膜厚を薄くすればよいのであるが、そのようにすると、金属の表面を完全に覆うことができなくなり、結果的に耐食性が劣ることとなっていた。さらに、金属製部材の鋭角部、例えば端面や鋭利なキズ部には、塗膜が付着しにくく均一なシリカガラス膜形成が困難である。このように、上記公知のポリシラザンを用いたシリカガラス膜では、半導体製造装置のように高温で腐食性雰囲気のような過酷な条件で使用される場合の腐食防止対策としては不十分なのであった。

【0010】本発明は、上記課題を解決するためになされたものであって、被覆面にクラック等が発生するおそれが無く、しかも、被覆面の耐性、特に、耐酸化性、耐食性、気体の透過防止等を向上させることができるコーティング膜とそれが施された部材及びコーティング膜の製造方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は次の様なコーティング膜とそれが施された部材及びコーティング膜の製造方法を採用した。すなわち、本発明の請求項1記載のコーティング膜は、基体の表面および／または内面の少なくとも一部に形成されるコーティング膜であって、ペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含みかつ前記ペルヒドロポリシラザンの含有量が前記ペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含むポリシラザン全体量に対して0.65～0.95である溶液を熱処理して得られる二酸化珪素を主成分とする緻密層を備えたことを特徴とする。

【0012】請求項2記載のコーティング膜は、請求項1記載のコーティング膜において、前記緻密層上に、ペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含みかつ該ポリオルガノシラザンの含有量が前記溶液より多い第2の溶液を熱処理して得られる二酸化珪素を主成分とする第2の層を備えたことを特徴とする。

【0013】請求項3記載のコーティング膜は、基体の表面および／または内面の少なくとも一部に形成されるコーティング膜であって、ペルヒドロポリシラザン単体、またはペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含みかつ前記ペルヒドロポリシラザンの含有量が前記ペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含むポリシラザン全体量に対して0.95～1.0である溶液を熱処理して得られる二酸化珪素を主成分とする緻密層上に、ペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含みかつ該ポリオルガノシラザンの含有量が前記溶液より多い第2の溶液を熱処理して得られる二酸化珪素を主成分とする第2の層を備えたことを特徴とする。

【0014】請求項4記載のコーティング膜は、請求項2または3記載のコーティング膜において、前記第2の層上に、ペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含みかつ該ポリオルガノシラザンの含有量が前記第2の層のポリオルガノシラザンの含有量より少ない溶液を熱処理して得られる二酸化珪素を主成分とする第3の層を備えたことを特徴とする。

【0015】請求項5記載のコーティング膜は、基体の表面および／または内面の少なくとも一部に形成されるコーティング膜であって、ペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含みかつ前記ペルヒドロポリシラザンの含有量が前記ペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含むポリシラザン全体量に対して0～0.65である溶液を熱処理して得られる二酸化珪素を主成分とする柔軟な層上に、ペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含みかつ該ポリオルガノシラザンの含有量が前記溶液より少ない第2の溶液を熱処理して得られる二酸化珪素を主成分とする第2の層を備えたことを特徴とする。

【0016】請求項6記載のコーティング膜は、請求項2ないし5のいずれか1項記載のコーティング膜において、前記柔軟な層および／または前記第2の層は、前記ポリオルガノシラザンの含有量が異なる複数の溶液それぞれを個別に熱処理して得られる二酸化珪素を主成分とする複数の層を積層してなることを特徴とする。

【0017】請求項7記載のコーティング膜は、請求項

1ないし6のいずれか1項記載のコーティング膜において、前記基体と、該基体の表面および／または内面上に形成された層との間に、接着改良層を設けたことを特徴とする。

【0018】請求項8記載の部材は、金属、セラミックスまたは合成樹脂からなる部材の表面および／または内面の少なくとも一部に、請求項1ないし7のいずれか1項記載のコーティング膜を形成してなることを特徴とする。

【0019】請求項9記載のコーティング膜の製造方法は、基体の表面および／または内面の少なくとも一部に、ペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含みかつこれらの含有量が所定の割合に調整された溶液を塗布し、その後、当該溶液を大気中あるいは水蒸気を含む雰囲気中で熱処理し、二酸化珪素を主成分とする緻密層または柔軟な層とすることを特徴とする。

【0020】

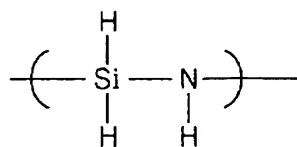
【発明の実施の形態】以下、本発明のコーティング膜とそれが施された部材及びコーティング膜の製造方法の各実施の形態について図面を参照して説明する。ここでは、半導体製造プロセスにおいて好適に用いられる、エッチング装置、CVD装置、PVD装置、プラズマCVD装置、スパッタ装置、イオン注入装置等の各種装置のチャンバーを例に採り説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0021】〔第1の実施の形態〕図1は、本発明の第1の実施の形態のコーティング膜が施されたステンレス製チャンバー（部材）を示す部分断面図であり、図において、符号1は、チャンバーの主要部を構成するステンレススチール板（基体）、2はステンレススチール板1上（内面）に形成された二酸化珪素（ SiO_2 ）を主成分とする緻密層である。

【0022】この緻密層2は、ステンレススチール板1の表面を覆ったもので、ペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含みかつペルヒドロポリシラザンの含有量がペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含むポリシラザン全体量に対して0.65～0.95である溶液を、大気中もしくは水蒸気を含む雰囲気中で熱処理して得られるもので、緻密性に加えてある程度の柔軟性を有する。

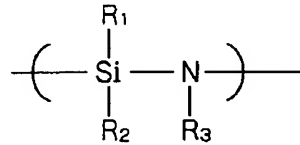
【0023】上記のペルヒドロポリシラザンは、少なくとも分子内にSi-H結合を有するもので、下記化学式（1）

【化1】



… (1)

で表される骨格を繰り返し単位として鎖状に結合した鎖状ポリマー、あるいは環状に結合した環状ポリマーである。



(但し、R1、R2、R3は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリル基のいずれか1種であり、かつ、R1、R2、R3の少なくとも1つはアルキル基である)で表される骨格を繰り返し単位として鎖状に結合した鎖状ポリマー、あるいは環状に結合した環状ポリマーである。ポリオルガノ

【0024】また、ポリオルガノシラザンは、下記化学式(2)

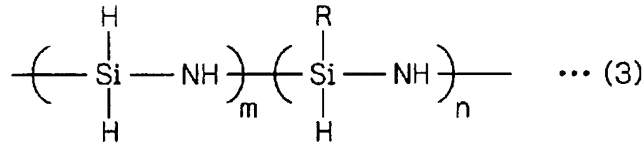
【化2】

... (2)

シラザンとして好ましいものは、R1をアルキル基、R2及びR3を水素原子としたもので、アルキル基の中でもメチル基が特に好ましい。

【0025】この緻密層2のより好ましい構造としては、下記化学式(3)

【化3】



(但し、Rは、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基であり、m+nは8から54の正の整数である)において、m/(m+n)が0.65~0.95であるペルヒドロポリシラザン-ポリオルガノシラザン共重合体を大気中もしくは水蒸気を含む雰囲気中で熱処理して得られる緻密なガラス質のSiO₂層が挙げられる。

【0026】ここで、ペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンそれぞれの含有量と緻密度との関係について説明する。ペルヒドロポリシラザン単体をステンレススチール板上に成膜して大気中もしくは水蒸気を含む雰囲気中で熱処理した場合に得られる層は、緻密度が最も高い極めて緻密な層となる。また、ポリオルガノシラザン単体をステンレススチール板上に成膜して大気中もしくは水蒸気を含む雰囲気中で熱処理した場合に得られる層は、有機基を含むことから上記の緻密層に比べて

原子間結合が疎になり、緻密度が最も低い極めて柔軟な層となる。

【0027】そこで、これらの混合溶液でペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンそれぞれの含有量を連続的に変化させれば、層の緻密度を、上記の極めて緻密な層と極めて柔軟な層との間でコントロールすることができる。したがって、ペルヒドロポリシラザンの、ペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含むポリシラザン全体量に対する含有量(0≤Ch≤1)、あるいはポリオルガノシラザンの、ペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含むポリシラザン全体量に対する含有量Co(=1-Ch)を基に緻密度を表すことができる。

【0028】上記の緻密度をペルヒドロポリシラザンのポリシラザン全体量に対する含有量Chを基に区分した一例を次に示す。

ペルヒドロポリシラザン
の含有量(Ch)

- 1. 0.0~0.95
- 0.95~0.90
- 0.90~0.80
- 0.80~0.65
- 0.65~0.40
- 0.40~0

以降、この膜質の区分記号を適宜用いることとする。

【0029】以上の説明によると、上記の緻密層2が緻密性及び柔軟性を併せ持つためには、熱処理する溶液中のペルヒドロポリシラザンの含有量とポリオルガノシラザンの含有量の比は、ペルヒドロポリシラザンの含有量がペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを

緻密度 膜質の区分記号

- | | |
|------|----|
| 最緻密層 | A0 |
| 緻密層A | A1 |
| 緻密層B | A2 |
| 緻密層C | A3 |
| 柔軟層 | B1 |
| 最柔軟層 | B0 |

含むポリシラザン全体量に対して0.65~0.95が好ましく、さらに好ましくは0.8~0.9である。その理由は、ペルヒドロポリシラザンの含有量がポリシラザン全体量に対して0.95を越えると、硬度が高くなり過ぎて柔軟性を失うからであり、ペルヒドロポリシラザンの含有量がポリシラザン全体量に対して0.65未

満であると、柔軟性が高くなるとともに緻密性が大幅に低下するからである。

【0030】このペルヒドロポリシラザンとポリオルガノシラザンとの混合物、または、ペルヒドロポリシラザン-ポリオルガノシラザン共重合体から生成されるガラス質の SiO_2 層は、堅く強固で緻密な膜であり、ステンレススチール板1との密着性がよく、耐食性も良好である。この緻密な SiO_2 層を緻密層2としたステンレス製チャンバーは、ステンレススチール板1に直接、緻密層2を形成したものであるから、ステンレススチール板1の表面にクラック等が発生し難い。また、ステンレススチール板1の表面は、緻密層2で覆われているので、高濃度の酸化性ガスにより酸化されるおそれがない。また、耐酸化性に限らず、耐食性、気体の透過防止等も向上する。

【0031】次に、本実施の形態のステンレス製チャンバーの製造方法について説明する。ここでは、予め、緻密層2を形成するステンレススチール板1の表面を水洗して付着物等を除去し、次いで、脱脂処理を施すために有機溶剤等を用いて洗浄し、乾燥させておく。また、緻密層2の出発原料となる、ペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含む緻密層形成用塗布液（溶液）を作製しておく。この塗布液は、各所定量のペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを有機溶媒に溶解したもので、ペルヒドロポリシラザンの含有量がペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含むポリシラザン全体量に対して0.65～0.95の範囲となるように調整されている。

【0032】有機溶媒は、これらのポリシラザンの反応に悪影響を与えないものであればよく、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、トリメチルベンゼン、トリエチルベンゼン等の芳香族化合物、シクロブタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン等のシクロパラフィン、 n -ペンタン、 i -ペンタン、 n -ヘキサン、 i -ヘキサン、 n -ヘプタン、 i -ヘプタン、 n -オクタン、 i -オクタン、 n -ノナン、 i -ノナン、 n -デカン、 i -デカン等の飽和炭化水素化合物、ジブチルエーテル、ジブチルエーテル等のエーテル類等が好適に用いられる。

【0033】次いで、ディップ法により、この塗布液をステンレススチール板1の表面に塗布し、乾燥させる。塗布法としては、上記のディップ法の他、スピンコート法、スプレー塗布法、刷毛塗り法、静電塗布法、グラビアロール塗布法、バー塗布法、フロー塗布法等があり、ステンレススチール板1の形状や大きさに合わせて最適な方法を適宜選択すればよい。次いで、この塗布液が塗布されたステンレススチール板1を、大気中あるいは水蒸気を含む雰囲気中で、80～400℃の温度範囲で30～180分加熱処理する。この塗布液は、加熱処理過

程で加熱分解した後にガラス化し、 SiO_2 を主成分とする緻密層2となる。

【0034】この加熱処理プロセスでは、加熱処理の初期段階においては、ペルヒドロポリシラザンやポリオルガノシラザンの反応が進行すると、 Si-O 結合の他に、 Si-N 結合、 Si-H 結合、 Si-R 結合等を含む重合体が形成される。この段階では、シロキサン結合（ Si-O-Si ）が充分形成されていないために、セラミックスへの転化が不十分なものである。加熱処理が更に進行すると、前記重合体が水や酸素と反応することで反応物の酸化、水蒸気による加水分解が進行し、シロキサン結合（ Si-O-Si ）あるいは Si-N 結合が形成されて、緻密性に加えてある程度の柔軟性を有するセラミックスに転化する。

【0035】以上説明したように、本実施形態のステンレス製チャンバーによれば、チャンバーの主要部を構成するステンレススチール板1上に直接、 SiO_2 を主成分とする緻密層2を形成したので、表面におけるクラック等の発生を防止することができ、高濃度の酸化性ガスによる酸化を防止することができる。また、耐酸化性に限らず、耐食性、気体の透過防止等を向上させることができる。

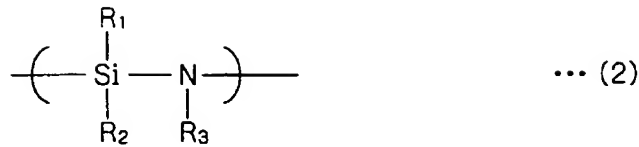
【0036】また、本実施形態のステンレス製チャンバーの製造方法によれば、ステンレススチール板1の表面に、ペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含みかつこれらの含有量が所定の割合に調整された塗布液を塗布し、その後、この塗布液を大気中あるいは水蒸気を含む雰囲気中で熱処理するので、表面にクラック等が発生し難く、高濃度の酸化性ガスによる酸化のおそれなく、耐酸化性、耐食性、気体の透過防止等に優れたステンレス製チャンバーを、特殊な装置を用いることなく、容易に作製することができ、しかも比較的安価である。

【0037】〔第2の実施の形態〕図2は、本発明の第2の実施の形態のコーティング膜が施されたステンレス製チャンバー（部材）を示す部分断面図であり、本実施の形態のステンレス製チャンバーが、上述した第1の実施の形態のステンレス製チャンバーと異なる点は、第1の実施の形態の緻密層2上に、さらに柔軟層11を形成した点である。このステンレス製チャンバーでは、これら緻密層2及び柔軟層11により2層構造のコーティング膜とされている。

【0038】この柔軟層11は、ペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含む溶液を、大気中もしくは水蒸気を含む雰囲気中で熱処理して得られるもので、柔軟性に加えてある程度の緻密性を有する。

【0039】ポリオルガノシラザンは、下記化学式（2）

【化4】

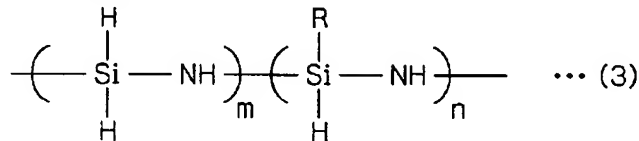


(但し、R₁、R₂、R₃は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリル基のいずれか1種であり、かつ、R₁、R₂、R₃の少なくとも1つはアルキル基である)で表される骨格を繰り返し単位として鎖状に結合した鎖状ポリマー、あるいは環状に結合した環状ポリマーである。ポリオルガノ

シラザンとして好ましいものは、R₁をアルキル基、R₂及びR₃を水素原子としたもので、アルキル基の中でもメチル基が特に好ましい。

【0040】この柔軟層11のより好ましい構造としては、下記化学式(3)

【化5】



(但し、Rは、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基であり、m+nは8から54の正の整数である)において、m/(m+n)が0~0.65、Rがアルキル基であるアルキルヒドロポリシラザン単独重合体、または、ペルヒドロポリシラザン-アルキルヒドロキシシラザン共重合体を大気中もしくは水蒸気を含む雰囲気中で熱処理して得られる、柔軟性を有するSiO₂層が挙げられる。

【0041】この柔軟層11が柔軟性及び緻密性を併せ持つためには、ペルヒドロポリシラザンの含有量がペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含むポリシラザン全体量に対して0~0.65が好ましく、特に好ましくは0.4~0.65である。その理由は、ペルヒドロポリシラザンの含有量がペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含むポリシラザン全体量に対して0.65を超えると、緻密性が高くなるとともに柔軟性が低下するからである。

【0042】次に、本実施の形態のステンレス製チャンバーの製造方法について説明する。ステンレススチール板1の表面の洗浄~緻密層2の形成までは、第1の実施の形態のステンレス製チャンバーの製造方法と全く同様であるから、説明を省略する。

【0043】この緻密層2上に柔軟層11を形成するために、柔軟層11の出発原料となる、ペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含みかつ該ポリオルガノシラザンの含有量が緻密層形成用塗布液より多い柔軟層形成用塗布液(第2の溶液)を作製しておく。この塗布液は、各所定量のペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを有機溶媒に溶解したもので、ペルヒドロポリシラザンの含有量がペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含むポリシラザン全体量に対して、好ましくは0~0.65、特に好ましくは0.4~0.65の範囲となるように調整されている。有機溶

媒は、上述した第1の実施形態の製造方法にて用いられたものを使用すればよい。

【0044】次いで、ディップ法により、この塗布液を緻密層2上に塗布し、乾燥させる。塗布法は、第1の実施の形態と同様、緻密層2の形状や大きさに合わせて最適な方法を適宜選択すればよい。次いで、この塗布液が緻密層2上に塗布されたステンレススチール板1を、大気中あるいは水蒸気を含む雰囲気中で、80~400℃の温度範囲で30~180分加熱処理する。この塗布液は、加熱処理過程で加熱分解した後にガラス化し、SiO₂を主成分とする柔軟層11となる。

【0045】この加熱処理プロセスは、上述した第1の実施形態の加熱処理プロセスとはほぼ同一であるが、塗布液中のポリオルガノシラザンの含有量が高いために、シロキサン結合(Si-O-Si)あるいはSi-N結合の割合が第1の実施形態のものより低く、その結果、得られるセラミックスにおけるクラックの発生も緻密層より低い。

【0046】以上説明したように、本実施形態のステンレス製チャンバーによれば、ステンレススチール板1上にSiO₂を主成分とする緻密層2を形成したので、高濃度の酸化性ガスによる酸化を防止することができる。また、この緻密層2上にSiO₂を主成分とする柔軟層11を形成したので、ステンレススチール板1との熱膨張差や変形に起因するストレスを緩和することができ、表面におけるクラック等の発生を防止することができる。また、柔軟層11の厚みを増加させることで、ステンレススチール板1及び緻密層2を保護することができる。

【0047】また、本実施形態のステンレス製チャンバーの製造方法によれば、緻密層2上に、ペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含みかつ該ポリオルガノシラザンの含有量が緻密層形成用塗布液より高い

柔軟層形成用塗布液を塗布し、その後、この塗布液を大気中あるいは水蒸気を含む雰囲気中で熱処理するので、第1の実施形態のステンレス製チャンバーの製造方法と同様の効果を奏することができる。しかも、ステンレススチール板1との熱膨張差や変形に起因するストレスが緩和され、ステンレススチール板1及び緻密層2が保護されたステンレス製チャンバーを容易に作製することができる。

【0048】〔第3の実施の形態〕図3は、本発明の第3の実施の形態のコーティング膜が施されたステンレス製チャンバー（部材）を示す部分断面図であり、本実施の形態のステンレス製チャンバーが、上述した第2の実施の形態のステンレス製チャンバーと異なる点は、ステンレススチール板1上に直接、柔軟層11を形成し、この柔軟層11上に緻密層2を形成した点である。このステンレス製チャンバーでは、これら柔軟層11及び緻密層2により2層構造のコーティング膜とされている。

【0049】この柔軟層11は、ペルヒドロポリシラザンの含有量がペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含むポリシラザン全体量に対して0～0.65の範囲となるように調整されている。また、緻密層2は、ペルヒドロポリシラザンの含有量がペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含むポリシラザン全体量に対して0.65～1.0の範囲となるように調整されている。

【0050】本実施形態のステンレス製チャンバーによれば、ステンレススチール板1上に、柔軟層11、緻密層2を順次積層したので、ステンレススチール板1上に直接、柔軟層11を積層することにより、柔軟性を持たせるとともに、ステンレススチール板1との熱膨張差や変形に起因するストレスを緩和することができる。また、柔軟層11の厚みを増加させることで、ステンレススチール板1を保護し、緻密層2のストレスをより緩和することができる。

【0051】〔第4の実施の形態〕図4は、本発明の第4の実施の形態のコーティング膜が施されたステンレス製チャンバー（部材）を示す部分断面図であり、本実施の形態のステンレス製チャンバーが、上述した第2の実施の形態のステンレス製チャンバーと異なる点は、ステンレススチール板1上に直接、ペルヒドロポリシラザンの含有量がペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含むポリシラザン全体量に対して0.95～1.0の範囲となる緻密層21を形成し、この緻密層21上に柔軟層11を形成した点である。このステンレス製チャンバーでは、これら緻密層21及び柔軟層11により2層構造のコーティング膜とされている。

【0052】この緻密層21は、ステンレススチール板1の表面を覆ったもので、ポリシラザンとしては、ペルヒドロポリシラザンの含有量がペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含むポリシラザン全体量に

対して0.95～1.0である溶液を、大気中もしくは水蒸気を含む雰囲気中で熱処理して得られるもので、非常に緻密性に富むものである。

【0053】次に、本実施の形態のステンレス製チャンバーの製造方法について説明する。ステンレススチール板1の表面の洗浄までは、第1～第3の実施の形態のステンレス製チャンバーの製造方法と全く同様であり、説明を省略する。このステンレススチール板1の表面に緻密層21を形成するために、緻密層21の出発原料となるポリシラザンとして、ペルヒドロポリシラザンの含有量がペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含むポリシラザン全体量に対して0.95～1.0である緻密層形成用塗布液を作製しておく。次いで、ディップ法により、この塗布液をステンレススチール板1上に塗布し、乾燥させる。第1の実施の形態と同様の加熱処理を行うと、この塗布液は加熱処理過程で加熱分解した後にガラス化し、緻密層21となる。

【0054】この緻密層21上に柔軟層11を形成するために、柔軟層11の出発原料となる、ペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含みかつ該ポリオルガノシラザンの含有量が緻密層形成用塗布液より多い柔軟層形成用塗布液（第2の溶液）を作製しておく。この塗布液は、各所定量のペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを有機溶媒に溶解したもので、ペルヒドロポリシラザンの含有量がペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含むポリシラザン全体量に対して、好ましくは0～0.65、特に好ましくは0.4～0.65の範囲となるように調整されている。

【0055】次いで、第2の実施の形態と同様に、ディップ法により、この塗布液を緻密層21上に塗布し、乾燥させ、加熱処理を行う。この塗布液は加熱処理過程で加熱分解した後にガラス化し、 SiO_2 を主成分とする柔軟層11となる。なお、緻密層形成用塗布液を塗布し、乾燥させた後に、または更に柔軟層11を形成させる温度よりも低い温度で予備加熱をした後に、上記の柔軟層形成用塗布液を塗布し、乾燥し、加熱処理を行ってもよい。

【0056】本実施形態のステンレス製チャンバーによれば、ステンレススチール板1上に緻密層21を形成したので、高濃度の酸化性ガスによる酸化を防止することができる。また、この緻密層21上に SiO_2 を主成分とする柔軟層11を形成したので、ステンレススチール板1との熱膨張差や変形に起因するストレスを緩和することができる。また、柔軟層11の厚みを増加させることで、ステンレススチール板1及び緻密層21を保護することができる。

【0057】また、本実施形態のステンレス製チャンバーの製造方法によれば、緻密層21上に、ペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含みかつ該ポリ

オルガノシラザンの含有量が緻密層形成用塗布液より高い柔軟層形成用塗布液を塗布し、その後、この塗布液を大気中あるいは水蒸気を含む雰囲気中で熱処理するので、第1～第2の実施形態のステンレス製チャンバーの製造方法と同様の効果を奏することができる。しかも、ステンレススチール板1との熱膨張差や変形に起因するストレスが緩和され、ステンレススチール板1及び緻密層21が保護されたステンレス製チャンバーを容易に作製することができる。

【0058】ここで、第1～第4の各実施の形態を、実施例1～8及び比較例1、2に基づいてさらに詳細に説明する。

(実施例1) ペルヒドロポリシラザンの含有量とポリメチルヒドロシラザンの含有量の比が0.85:0.15となるようにペルヒドロポリシラザン及びポリメチルヒドロシラザンそれぞれの含有量を調整した緻密層形成用塗布液を作製し、この塗布液をスピンコート法によりステンレススチール板の表面に塗布し、その後、大気中、300℃にて1時間熱処理を行い、厚み0.8μmの緻密層(膜質A2)とした。

【0059】(実施例2) ペルヒドロポリシラザンの含有量とポリメチルヒドロシラザンの含有量の比が0.70:0.30となるようにペルヒドロポリシラザン及びポリメチルヒドロシラザンそれぞれの含有量を調整した緻密層形成用塗布液を作製し、この塗布液をスピンコート法によりステンレススチール板の表面に塗布し、その後、大気中、300℃にて1時間熱処理を行い、厚み0.8μmの緻密層(膜質A3)とした。

【0060】(実施例3) ペルヒドロポリシラザンの含有量とポリメチルヒドロシラザンの含有量の比が0.85:0.15となるようにペルヒドロポリシラザン及びポリメチルヒドロシラザンそれぞれの含有量を調整した緻密層形成用塗布液を作製し、この塗布液をスピンコート法によりステンレススチール板の表面に塗布し、その後、大気中、300℃にて1時間熱処理を行い、厚み0.8μmの緻密層(膜質A2)とした。

【0061】次いで、ペルヒドロポリシラザンの含有量とポリメチルヒドロシラザンの含有量の比が0.50:0.50となるようにペルヒドロポリシラザン及びポリメチルヒドロシラザンそれぞれの含有量を調整した柔軟層形成用塗布液を作製し、この塗布液をスピンコート法により上記の緻密層(膜質A2)上に塗布し、その後、大気中、300℃にて1時間熱処理を行い、厚み0.8μmの柔軟層(膜質B1)とした。以上により、ステンレススチール板の表面には、緻密層(膜質A2)と柔軟層(膜質B1)の2層構造の積層膜が形成された。この積層膜の膜厚は1.6μmであった。

【0062】(実施例4) ペルヒドロポリシラザンをスピンコート法によりステンレススチール板の表面に塗布し、その後、大気中、300℃にて1時間熱処理を行

い、厚み0.8μmの最緻密層(膜質A0)とした。

【0063】次いで、ペルヒドロポリシラザンの含有量とポリメチルヒドロシラザンの含有量の比が0.60:0.40となるようにペルヒドロポリシラザン及びポリメチルヒドロシラザンそれぞれの含有量を調整した柔軟層形成用塗布液を作製し、この塗布液をスピンコート法により上記の最緻密層(膜質A0)上に塗布し、その後、大気中、300℃にて1時間熱処理を行い、厚み0.8μmの柔軟層(膜質B1)とした。以上により、ステンレススチール板の表面に、最緻密層(膜質A0)と柔軟層(膜質B1)の2層構造の積層膜が形成された。この積層膜の膜厚は1.6μmであった。

【0064】(実施例5) ペルヒドロポリシラザンの含有量とポリメチルヒドロシラザンの含有量の比が0.50:0.50となるようにペルヒドロポリシラザン及びポリメチルヒドロシラザンそれぞれの含有量を調整した柔軟層形成用塗布液を作製し、この塗布液をスピンコート法によりステンレススチール板の表面に塗布し、その後、大気中、300℃にて1時間熱処理を行い、厚み0.8μmの柔軟層(膜質B1)とした。

【0065】次いで、ペルヒドロポリシラザンの含有量とポリメチルヒドロシラザンの含有量の比が0.70:0.30となるようにペルヒドロポリシラザン及びポリメチルヒドロシラザンそれぞれの含有量を調整した緻密層形成用塗布液を作製し、この塗布液をスピンコート法により上記の柔軟層(膜質B1)上に塗布し、その後、大気中、300℃にて1時間熱処理を行い、厚み0.8μmの緻密層(膜質A3)とした。以上により、ステンレススチール板の表面に、柔軟層(膜質B1)と緻密層(膜質A3)の2層構造の積層膜が形成された。この積層膜の膜厚は1.6μmであった。

【0066】(実施例6) ペルヒドロポリシラザンに、平均粒径が1μmのシリカフィラーを0.3g/ccの割合で混合し、この混合液をスピンコート法によりステンレススチール板の表面に塗布し、その後、大気中、300℃にて1時間熱処理を行い、厚み1.5μmの緻密層(膜質A0)とした。

【0067】次いで、ペルヒドロポリシラザンの含有量とポリメチルヒドロシラザンの含有量の比が0.50:0.50となるようにペルヒドロポリシラザン及びポリメチルヒドロシラザンそれぞれの含有量を調整した柔軟層形成用塗布液を作製し、この塗布液をスピンコート法により上記の緻密層(膜質A0)上に塗布し、その後、大気中、300℃にて1時間熱処理を行い、厚み0.8μmの柔軟層(膜質B1)とした。以上により、ステンレススチール板の表面に、緻密層(膜質A0)と柔軟層(膜質B1)の2層構造の積層膜が形成された。この積層膜の膜厚は2.3μmであった。

【0068】(実施例7) ペルヒドロポリシラザンをスピンコート法によりステンレススチール板の表面に塗布

し、その後、大気中、300℃にて1時間熱処理を行い、厚み0.6μmの緻密層（膜質A0）とした。

【0069】次いで、ペルヒドロポリシラザンの含有量とポリメチルヒドロシラザンの含有量の比が0.70:0.30となるようにペルヒドロポリシラザン及びポリメチルヒドロシラザンそれぞれの含有量を調整した緻密層形成用塗布液を作製し、この塗布液をスピンコート法により上記の緻密層（膜質A0）上に塗布し、その後、大気中、300℃にて1時間熱処理を行い、厚み0.6μmの緻密層（膜質A3）とした。

【0070】次いで、ペルヒドロポリシラザンの含有量とポリメチルヒドロシラザンの含有量の比が0.50:0.50となるようにペルヒドロポリシラザン及びポリメチルヒドロシラザンそれぞれの含有量を調整した柔軟層形成用塗布液を作製し、この塗布液をスピンコート法により上記の緻密層（膜質A3）上に塗布し、その後、大気中、300℃にて1時間熱処理を行い、厚み0.6μmの柔軟層（膜質B1）とした。以上により、ステンレススチール板の表面に、緻密層（膜質A0）、緻密層（膜質A3）及び柔軟層（膜質B1）の3層構造の積層膜が形成された。この積層膜の膜厚は1.8μmであった。

【0071】（実施例8）ペルヒドロポリシラザンの含有量とポリメチルヒドロシラザンの含有量の比が0.80:0.20となるようにペルヒドロポリシラザン及びポリメチルヒドロシラザンそれぞれの含有量を調整した緻密層形成用塗布液を作製し、この塗布液をスピンコート法によりステンレススチール板の表面に塗布し、その後、大気中、300℃にて1時間熱処理を行い、厚み0.6μmの緻密層（膜質A2）とした。

【0072】次いで、ペルヒドロポリシラザンの含有量とポリメチルヒドロシラザンの含有量の比が0.50:0.50となるようにペルヒドロポリシラザン及びポリメチルヒドロシラザンそれぞれの含有量を調整した柔軟層形成用塗布液を作製し、この塗布液をスピンコート法により上記の緻密層（膜質A2）上に塗布し、その後、大気中、300℃にて1時間熱処理を行い、厚み0.6μmの柔軟層（膜質B1）とした。

【0073】次いで、ペルヒドロポリシラザンの含有量とポリメチルヒドロシラザンの含有量の比が0.30:0.70となるようにペルヒドロポリシラザン及びポリメチルヒドロシラザンそれぞれの含有量を調整した柔軟層形成用塗布液を作製し、この塗布液をスピンコート法により上記の柔軟層（膜質B1）上に塗布し、その後、大気中、300℃にて1時間熱処理を行い、厚み0.6μmの柔軟層（膜質B0）とした。以上により、ステンレススチール板の表面に、緻密層（膜質A2）、柔軟層（膜質B1）及び柔軟層（膜質B0）の3層構造の積層膜が形成された。この積層膜の膜厚は1.8μmであった。

【0074】（比較例1）ペルヒドロポリシラザンをスピンコート法によりステンレススチール板の表面に塗布し、その後、大気中、300℃にて1時間熱処理を行い、無機質シリカ層（膜質A0）とした。この無機質シリカ層の膜厚は0.8μmであった。

【0075】（比較例2）ポリメチルヒドロシラザンをスピンコート法によりステンレススチール板の表面に塗布し、その後、大気中、300℃にて1時間熱処理を行い、有機質シリカ層（膜質B0）とした。この有機質シリカ層の膜厚は0.8μmであった。

【0076】表1及び表2は、実施例1～8及び比較例1、2の特性評価試験結果を示すものである。

【表1】

大気雰囲気にて400℃ 1時間加熱

	クラックの有無	変色の有無
実施例1	◎	◎
実施例2	◎	◎
実施例3	◎	◎
実施例4	◎	◎
実施例5	◎	○
実施例6	◎	◎
実施例7	◎	◎
実施例8	◎	◎
比較例1	×	×
比較例2	◎	×

【0077】

【表2】

塩酸溶液 10%浸漬 24時間

	腐食の有無
実施例1	○
実施例2	△
実施例3	◎
実施例4	○
実施例5	○
実施例6	○
実施例7	◎
実施例8	◎
比較例1	×
比較例2	×

【0078】表1では、大気雰囲気中にて400℃で1時間加熱した場合（加熱試験）における表面のクラックの有無及び基材表面の変色の有無を、表2では、10%の塩酸溶液に24時間浸漬した場合（浸漬試験）における腐食の有無を示した。また、各項目共、特性評価に供する試料数を20個とした。

【0079】ここで、上記の加熱試験及び浸漬試験の特性評価における判定基準は、次の様である。

（1）加熱試験

1）クラックの有無

◎：全く異常が認められなかった

○：微小なマイクロクラックが一部に認められた

△：クラックが一部に認められた

×：クラックが全面に認められた

【0080】2) 変色の有無

◎：全く変色が認められなかった

○：端面近傍のみに僅かに淡い変色が認められた

△：全面に僅かに淡い変色が認められた

×：全面に変色が認められた

【0081】(2) 浸漬試験

腐食の有無

◎：全く異常が認められなかった

○：膜の一部が損傷しているのが認められた

△：膜の一部が剥離（または消失）しているのが認められた

×：膜が完全に剥離（または消失）しているのが認められた

【0082】表1及び表2によれば、実施例1～8では、クラックの発生は全く認められないか、微小なマイクロクラックが一部に認められる程度であり、表面の変色（腐食）も僅かに認められる程度であった。特に、実施例3、7、8は、「クラックの有無」及び「変色（腐食）の有無」共に優れていることが確認された。

【0083】一方、比較例1では、加熱試験、浸漬試験共に劣っているのが確認された。比較例2では、加熱試験で全面の変色が認められ、浸漬試験で膜が剥離しているのが認められた。このように、比較例1、2は、実施例1～8と比較して特性が劣っていることが確認された。

【0084】ここで、本発明のコーティング膜を半導体製造用装置の金属製部材に適用した例について説明する。本発明が適用された半導体製造用装置の金属製部材は、半導体製造プロセスに用いられる各種反応性ガスや腐食性ガス等、あるいは各種処理液に直接接触するか接触する可能性が大である鉄、ステンレススチール、アルミニウムなどの金属製部材であって、具体的には、ロードロックチャンバー、トランスファーチャンバー、プロセスチャンバーなどの内壁、搬送用ロボット、ゲートバルブ、ゲートバルブを構成するシャッター、ガス供給系もしくは排気系配管、ガス供給系もしくは排気系で使用されるバルブ、レギュレータ、圧カセンサー、マスフローコントローラー、フィルタ、もしくは逆止弁、マニフォールドなどを構成する金属製部材である。また、腐食性ガス・液体保管用ボトルあるいはポンベについても、本発明を適用することにより顕著な腐食性改善効果を期待できる。

【0085】本発明は、半導体製造装置において用いられる上記金属製部材の表面端部稜線にR処理を行なって面取りし、その表面に複数の膜物性の異なるシリカガラス膜からなる被覆層を施すものであるが、本発明において、金属製部材表面端部稜線にR処理を施す理由は、前述したように金属製部材表面に塗布液を塗布する際に、その端部稜線に沿って、平坦部より塗膜の膜厚に厚い部

分ができ、塗膜の加熱分解時にクラックが入り、その部分から腐食が発生してしまうが、端部稜線にR処理を施すと、局所的な塗膜膜厚の変化が生じにくく、クラック発生が阻止できるからである。本発明において、かかるR処理の際の曲率半径を0.2以上としたのは、これ以下では、塗膜の均一化を果たし得ないからである。

【0086】また、本発明においては、金属製部材表面の粗面性状によってポリシラザン系重合体塗布液の付着性が異なってくる。すなわち、金属製部材の表面は、通常旋盤加工などによる加工傷やクラックなどの凹凸が存在しているが、この表面凹凸が大きいと、本発明のポリシラザン系重合体溶液を塗布しシリカガラス膜に転化しても、この凹凸により均一な膜を形成することが困難になり、ピンホール発生の原因となり耐食性を損なうこととなる。

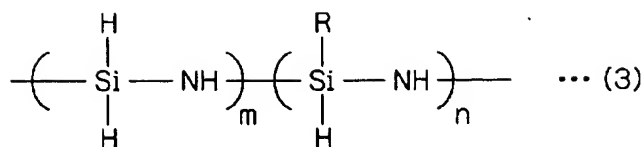
【0087】そのため、金属製部材表面は平滑な方が好ましく、平均表面粗さRaで3.2μm以下であることが好ましい。被加工金属製部材表面がこの範囲を超える表面粗さである場合には、ポリシラザン膜を形成する前に、金属製部材表面の鋭角状の突起を研磨により鈍化させるか研削除去すれば膜の付着性が改善され、耐食性を向上させることができる。かかる突起部の研磨法としては、機械研磨、電解研磨、パフ研磨、化学研磨などの方法があるが、化学研磨法が最も優れた性状の表面を形成できるので好ましい。最も好ましい平均表面粗さRaは、1μm以下である。

【0088】また、金属製部材の表面の前処理として、サンドブラスト処理またはガラスビーズブラスト処理を施しておくのも有効である。このサンドブラスト処理は、研磨材として十分な切削力を有する炭化ケイ素(SiC)、アルミナ(Al₂O₃)あるいはガラスを用いることで、金属製部材の表面を、平均表面粗さRaの値にかかわらず、金属製部材の表面に存在する鋭角状の突起や凹凸を鈍化させることができる。

【0089】本発明においては、上記金属製部材表面に複数の膜物性の異なるシリカガラス膜を積層形成することを特徴としているが、本発明のシリカガラス膜は、基体となる金属製部材表面に下記の化学式で表されるポリシラザン系重合体の有機溶剤溶液もしくはこれらの重合体の混合溶液を塗布し、大気中もしくは水蒸気雰囲気中で加熱することによって該ポリシラザン系重合体を分解しシリカガラスに転化することで、シリカガラス膜を形成することができる。本発明で用いているポリシラザン系重合体は、その数平均分子量が、500～2500のものであり、かかるポリシラザン系重合体を分解して生成するシリカガラス膜は、その出発物質によって、膜の物性が大きく異なっている。

【0090】

【化6】



上記化学式(3)で表されるポリシラザン系重合体において、Rで表されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基などの低級アルキル基を用いることができるが、特に入手の容易性、取り扱いの簡便性などから、メチル基が好ましい。

【0091】また、上記化学式(3)で表されるポリシラザン系重合体の内、 $n/(m+n)$ が0~0.4のペルヒドロポリシラザン単独重合体あるいはペルヒドロシラザン-アルキルペルヒドロシラザン共重合体から生成されるシリカガラス膜は、その膜質は堅く強固で緻密な膜であり、金属表面との密着性がよく、耐食性は良好であるが、クラック発生のない厚い膜を形成することは困難である。この緻密膜形成性ポリシラザン系重合体の1回の塗膜形成で形成できるシリカガラスの均一な膜は、特別な膜形成手段を採用しない限り高々1 μm 程度である。

【0092】一方、上記化学式(3)で表されるポリシラザン系重合体の内、 $n/(m+n)$ が0.5~1のメチルヒドロシラザン単独重合体あるいはペルヒドロシラザン-アルキルヒドロシラザン共重合体から生成されるシリカガラス膜は、膜質は柔軟で耐食性は十分とはいえないものの、厚い膜を形成できる特徴を有する。本発明で用いているこの柔軟膜形成性ポリシラザン系重合体であるペルヒドロシラザン-アルキルヒドロシラザン共重合体において、ペルヒドロシラザン成分を含まなくともよいが、ペルヒドロシラザン成分とアルキルヒドロシラザン成分との構成比を、50:50~20:80の範囲とすることが好ましい。

【0093】上記共重合体において、ペルヒドロシラザン成分が上記範囲を超えて増加すると、生成する膜は、ペルヒドロポリシラザン単独膜の物性に近づいてしまい厚膜の形成が困難になってしまう。また、逆にアルキルヒドロシラザン成分が増加すると、生成するシリカガラス膜は、柔軟性が向上し、厚く塗着できるが、耐食性は、緻密膜と比較すると劣ることとなる。

【0094】さらに、上記緻密膜形成性ポリシラザン系重合体と柔軟膜形成性ポリシラザン系重合体とを適宜の比率で混合した塗布液を用いてシリカガラス膜を形成することもできる。この膜は、両重合体の配合割合に応じて両者の膜特性の中間的な特性を持っており、この中間膜形成性ポリシラザン系重合体をこれらの膜の中間に配置することにより、傾斜機能を実現することができる。

【0095】この中間膜は、柔軟質シリカガラス膜と緻密質シリカガラス膜との間で双方の特性を接合面で緩和している。その結果、かかる中間膜を形成した被覆層

は、300~350℃の加熱でもクラックの入らない密着性のよい緻密な被覆層が実現できる。かかる中間的な膜特性を有するポリシラザン系重合体塗布液と同等な塗布液は上記化学式(3)においてペルヒドロシラザン成分とアルキルヒドロシラザン成分との構成比を調整することによっても実現できるが、混合によって調製する方が製造はるかに容易である。

【0096】また、本発明において、ポリシラザン系重合体の塗膜として、3 μm 以上の厚みの塗膜を形成するには、ポリシラザン系重合体溶液に無機質充填材を配合することによって実現することができる。この無機質充填材としては、粒径1 μm 以下のシリカフィラーが好ましい。配合量は、樹脂固形分に対して0.1~0.4 g/cm^3 の範囲で添加配合することが好ましい。配合量がこの範囲を上回った場合、形成した被覆層はポーラスとなってしまう実用的ではない。またこの量を下回った場合、厚膜を形成することができない。

【0097】本発明で用いているポリシラザン系重合体は、大気中の水分と反応し、アンモニア、水素とともに酸化珪素に転化してシリカガラス膜を生成する。ポリシラザン系重合体単体を実用的な時間で加熱分解するには、加熱温度は450℃以上の温度が必要であるが、ポリシラザン系重合体の一部を改質したり、触媒添加もしくは水蒸気雰囲気中での加熱分解によって、加熱温度は100℃以下の温度で十分分解反応が進行し、シリカガラス膜が生成する。また加熱時間は、加熱温度、触媒添加の有無、水蒸気分圧などにより異なるが、400℃の加熱では、30~180分程度で硬化が完了する。

【0098】ポリシラザン系重合体の加熱分解は、触媒添加によって熱分解温度を低下させることができる。ポリシラザン系重合体を分解させる触媒としては、無機触媒及び有機触媒がある。無機触媒の代表的なものとしては、銀(Ag)、金(Au)、パラジウム(Pd)、ニッケル(Ni)などの金属微粒子があるが、特にPd微粒子が触媒としての効果が優れていることから好ましい。

【0099】金属微粒子の粒径は0.5 μm 以下が好ましく、0.1 μm 以下がより好ましく、0.05 μm 以下がさらに好ましい。金属微粒子の粒径が大きいと触媒としての効果が小さく、また溶液中で沈降するので好ましくない。金属微粒子の好ましい添加量は、ポリシラザン系重合体100重量部に対して0.01~10重量部、より好ましくは0.05~5重量部である。添加量が少ないと効果がなく、一方多すぎると金属微粒子の凝集部が膜の欠陥となるので好ましくない。

【0100】有機触媒としては、アミン類、ピリジン類、酸類等が挙げられる。ポリシラザン系重合体溶解用の溶媒としては、ポリシラザン系重合体の分解反応を促進することのないよう、水酸基を含有しない溶媒、あるいは水分を含有しない溶媒が望ましく、特に、キシレン、ジブチルエーテルが望ましい。ここで、望ましい溶媒の濃度は、塗布物の厚み、塗布方法や、ポリシラザン系重合体の分子量によっても異なるが、通常、好ましい範囲は10～50質量%であり、特に望ましい範囲は15～25質量%程度である。この濃度が高くなると、溶液粘度が高くなって溶液の塗布が困難になり、均一な厚みの塗膜ができにくくなる。また、濃度が低下すると、厚膜が得られにくくなる。

【0101】本発明のシリカガラス膜の密度は $2.1 \sim 2.2 \text{ g/cm}^3$ 、抵抗率は約 $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 、また、膜の硬度は、緻密膜で鉛筆硬度9H以上、柔軟膜で鉛筆硬度6H以上である。

【0102】本発明のシリカガラス膜を含む被覆層全体の厚みは、 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。ここで、厚みが $0.5 \mu\text{m}$ を下回ると、金属製部材表面に均一な膜を形成できず、十分な耐食性改善効果は望めない。また、被覆層にピットが発生しやすく、不純物ガスが蓄積しやすく、半導体製造装置の汚染の原因となってしまうばかりでなく、このピットないしはピンホールが耐食性を低下させる原因となる。

【0103】また、塗布する被覆層が薄いと、作業環境中に存在するパーティクルを塗膜が取り込んでしまい塗膜欠陥を形成しやすくし、これも耐食性悪化の原因となる。これを回避するためには作業環境を高潔浄化する必要があり、極めて多大な投資が必要になるために経済的ではない。また、被覆層の厚さを、 $10 \mu\text{m}$ 以上とすると、均一な厚さの膜を形成することが難しく、クラック発生の原因ともなり、好ましくない。さらに、これ以上被覆層を厚くしても所望の耐食性が改善されず経済的ではない。

【0104】次に、本発明が適用された金属製部材の製造方法について説明する。被塗布物である金属製部材は、あらかじめ所用の形状に成型した後、その表面端部の稜線に周知の方法でR加工を施し曲面とする。この曲面加工を施す稜線は、金属製部材の表面のうち、少なくとも腐食性雰囲気と接する表面端部の稜線を対象とすることが必要であり、好ましくはすべての稜線に曲面加工を施すことが望ましい。

【0105】ついで、この金属製部材の表面の油分を除去するために有機溶剤で洗浄し、十分乾燥させる。ポリシラザン系重合体を有機系の溶媒に溶解した塗布液を準備し、金属製部材の表面にこの塗布液を塗布する。塗布方法としては、ディップ塗布法、スプレー塗布法、刷毛塗り法、スピコート法、静電塗布法、グラビアロール塗布法、バー塗布法、フロー塗布法など公知の方法を採

用することができる。なお、被塗布物の形状によって最適な塗布法を選択することが可能であるが、塗布の容易さ、膜性状などからスピコート法、ディップ塗布法、あるいはスプレー塗布法が望ましい。

【0106】塗布液を塗布する際に、水分が存在すると塗膜成型前に分解反応が進行してしまい均一な膜とならないため、塗布工程においては、可能な限り水分を排除できるように雰囲気制御できる方法が好ましい。このため、ディップ法、スプレー法が適している。スピコート法は均一な膜が得られやすい特徴があるが、被塗布物である金属製部材が曲面を有する形状のものには適用が困難である。一方、ディップ法は曲面を有する部材にも適用可能であるが、均一な膜厚を得るためには技能の習熟が必要である。また、スプレー法は複雑形状の金属製部材の被覆には、技術的な困難が伴うが、比較的容易にかつ均一な塗膜を得ることができる。

【0107】塗布液の塗布膜厚は、所望のシリカガラス膜の膜厚の120%～200%となるよう制御することが望ましい。この塗膜を乾燥し、加熱してポリシラザン重合体をシリカガラスの添加すると、収縮が起こり膜厚は減少する。従って、所用のシリカガラス膜厚に対して上記範囲で塗膜の厚さを設定することが必要である。

【0108】スピコート法においては、供給する塗布液の量及び回転時間、回転速度を調整することにより塗布膜の厚みを調整することができる。ディップ法においては、塗布膜の厚みは溶液の粘度、溶媒種、被塗布物の形状によって異なってくる。また、スプレー法においては、スプレー時間、溶液濃度によって塗布膜の厚みが異なってくる。ついで、塗膜を乾燥させた後、加熱反応させるが、この際、触媒を使用することにより低温で反応を行わせることができる。

【0109】ポリシラザン系重合体塗膜の加熱分解反応は、水分との接触で起きるが、この水分は大気中の水分でもよいし、また、加湿炉を用いて行ってもよい。加熱硬化する温度範囲は、 $200^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ である。また、反応に必要な湿度範囲は、 $0.1\% \text{ RH} \sim 100\% \text{ RH}$ である。上記塗膜形成、及び加熱によるシリカガラス膜への転化の工程を複数回行うことにより、本発明の複数のシリカガラス膜からなる被覆を形成することができる。

【0110】次に、本発明のコーティング膜を半導体製造用装置の金属製部材に適用した各実施の形態について説明する。

〔第5の実施の形態〕図5は、本発明の第5の実施の形態の金属製部材を示す断面図であり、図において、符号31は金属製部材基体であり、その端部稜線にはR処理による面取りが施されている。そして、この金属製部材基体31上には、その表面から順に、薄肉の緻密質シリカガラス膜32、柔軟質シリカガラス膜33、および薄肉の緻密質シリカガラス膜34が順次積層されている。

【0111】更に詳しくは、平均表面粗さ R_a が $3.2 \mu\text{m}$ 程度以下の金属製部材基体 31 の表面に、膜厚 $0.5 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.2 \mu\text{m}$ 以下の緻密質シリカガラス膜 32 を形成する。ついで、柔軟質シリカガラス膜 33 を表面粗さとほぼ同等の厚みで形成する。そして最終的に、その表面に $0.5 \mu\text{m}$ 程度の緻密質シリカガラス膜 34 を形成する。以上により、金属製部材基体 31 上に、薄肉の緻密質シリカガラス膜 32、柔軟質シリカガラス膜 33、および薄肉の緻密質シリカガラス膜 34 の 3 層構造の被覆層が形成される。

【0112】この構成において、金属製部材基体 31 表面に直接接している緻密質シリカガラス膜 32 は、金属製部材基体 31 表面の凹部に不連続ではあるものの金属表面との密着性がよく、その上に柔軟質シリカガラス膜 33 を形成すると、下層の膜がいわゆるアンカー効果を発揮して被覆全体の密着性を向上させ、剥離強度を改善する。さらに、最外層に緻密質シリカガラス膜 34 が存在するために高温酸化耐食性にすぐれた被覆層を実現できる。

【0113】本構成においては、柔軟質シリカガラス膜 33 と、表面層である緻密質シリカガラス膜 34 の間に、中間的なシリカガラス膜を形成することもできる。このように中間的なシリカガラス膜を形成すると柔軟質シリカガラス膜 33 と緻密質シリカガラス膜 34 との密着性が向上し、被覆層全体の密着性及び剥離強度が改善される。

【0114】〔第 6 の実施の形態〕図 6 は、本発明の第 6 の実施の形態の金属製部材を示す断面図であり、この金属製部材基体 31 上には、金属製部材基体 31 の表面から順に、柔軟質シリカガラス膜 33、薄肉の緻密質シリカガラス膜 34 が順次積層されている。更に詳しくは、平均表面粗さ R_a が $3.2 \mu\text{m}$ 程度以下の金属製部材基体 31 表面に、柔軟質シリカガラス膜 33 を表面粗さとほぼ同等の厚みで形成する。ついで、その表面に $0.5 \mu\text{m}$ 程度の薄肉の緻密質シリカガラス膜 34 を形成する。

【0115】この構成により、金属製部材基体 31 表面に形成した比較的厚膜で形成できる柔軟質シリカガラス膜 33 が金属製部材基体 31 表面に存在する凹凸を充填して平滑化し、その上に形成される緻密質シリカガラス膜 34 が均一な膜厚で塗膜を形成できるようにしている。この構成によっても、 300°C の加熱でもクラックの入らない実用的な被覆層が実現できる。また、この層構成は常温耐食性にも優れている。

【0116】〔第 7 の実施の形態〕図 7 は、本発明の第 7 の実施の形態の金属製部材を示す断面図であり、この金属製部材基体 31 上には、金属製部材基体 31 の表面から順に、厚肉の緻密質シリカガラス膜 41 および柔軟質シリカガラス膜 33 が順次積層されている。

【0117】更に詳しくは、平均表面粗さ R_a が 3.2

μm 程度以下の金属製部材基体 31 表面に、緻密膜形成性ポリシラザン溶液を転化後のシリカガラス膜として $2 \sim 3 \mu\text{m}$ となるように塗布し、次いでこの緻密膜形成性ポリシラザン溶液を低温加熱することにより乾燥および一部硬化させ、厚肉の緻密質シリカガラス膜 41 とする。次いでその表面に、柔軟膜形成性ポリシラザン系重合体溶液を塗布し、乾燥後焼成することにより柔軟質シリカガラス膜 33 に転化する。

【0118】この構成により、クラックの発生のない被覆層を実現できるばかりでなく、最外層に柔軟質シリカガラス膜 33 が存在しているためクッション性にすぐれ、外部から加えられる衝撃によって緻密質シリカガラス膜 41 に亀裂が入ることを防ぐことができる。また、熱衝撃に対しても緻密質シリカガラス膜 41 を保護する機能を果たすため、耐久性にすぐれた被覆層が実現できる。

【0119】〔第 8 の実施の形態〕図 8 は、本発明の第 8 の実施の形態の金属製部材を示す断面図であり、この金属製部材基体 31 上には、金属製部材基体 31 の表面から順に、厚肉の緻密質シリカガラス膜 41、柔軟質シリカガラス膜 33、薄肉の緻密質シリカガラス膜 34 が順次積層されている。

【0120】更に詳しくは、平均表面粗さ R_a が $3.2 \mu\text{m}$ 程度以下の金属製部材基体 31 表面に緻密膜形成性ポリシラザン溶液を塗布し、次いでこの緻密膜形成性ポリシラザン溶液を低温加熱することにより、乾燥および一部硬化させて緻密質シリカガラス膜 41 とする。次いでその表面に、柔軟膜形成性ポリシラザン系重合体溶液を塗布し、乾燥後、さらに緻密膜形成性ポリシラザンを塗布後、これらポリシラザン系重合体溶液を熱処理することにより、柔軟質シリカガラス膜 33 及び薄肉の緻密質シリカガラス膜 34 に転化する。この構成によって、緻密質シリカガラス膜 41 の膜厚が厚いことから、耐食性・耐久性にすぐれた被覆層が得られる。

【0121】ここで、本発明を実施例 21～23 及び比較例 21、22 に基づいてさらに詳細に説明する。

【0122】（実施例 11）平均表面粗さ R_a が $3.2 \mu\text{m}$ で、すべての端部稜線を $R0.2$ で面取りを行った $20\text{mm} \times 20\text{mm} \times 2\text{t}$ のステンレス板に、 $n/(m+n)$ が 0.2 のペルヒドロシラザン-メチルヒドロシラザン共重合体を 20 重量% 含むキシレン溶液をスピンコート法により塗布し、大気中 220°C で 1 時間加熱して膜厚 $0.5 \mu\text{m}$ の緻密質シリカガラス膜を形成した。

【0123】次いで、上記膜上に、 $n/(m+n)$ が 0.75 のペルヒドロシラザン-メチルヒドロシラザン共重合体を 20 重量% 含むキシレン溶液をスピンコート法により塗布し、大気中 300°C で 2 時間加熱して膜厚 $2.0 \mu\text{m}$ の柔軟質シリカガラス膜を形成した。次いで上記の被膜の上に、ペルヒドロシラザンを 20 重量% 含むキシレン溶液をスピンコート法により塗布し、大気中

320℃で1時間加熱して膜厚0.5μmの緻密質シリカガラス膜を形成した。作成した試料板の被覆層の膜厚は3μmであった。

【0124】(実施例12) 平均表面粗さRaが3.2μmで、すべての端部稜線をR0.2で面取りを行った20mm×20mm×2tのステンレス板に、まず、n/(m+n)が0.2のペルヒドロシラザン-メチルヒドロシラザン共重合物を20重量%含むキシレン溶液をスピンコートにて塗布し、大気中にて1時間放置し乾燥させた。次いで、その上にn/(m+n)が0.8のペルヒドロシラザン-メチルヒドロシラザン共重合物を20重量%含むキシレン溶液を同じくスピンコート法にて塗布し、大気中にて320℃で1時間加熱した。こうして、金属表面に接して膜厚2.5μmの緻密質シリカガラス層と、これに接して膜厚3μmの柔軟質シリカガラス膜からなる被覆層を形成した。作成した被覆層の膜厚は、5.5μmであった。

【0125】(実施例13) 平均表面粗さRaが3.2μmで、すべての端部稜線をR0.2で面取りを行った20mm×20mm×2tのステンレス板に、まず、n/(m+n)が0.3のペルヒドロシラザン-メチルヒドロシラザン共重合物を20重量%含むキシレン溶液を、同じくスピンコート法にて塗布し、大気中にて320℃で1時間加熱した。こうして、金属表面に接して膜厚2.5μmの緻密質シリカガラス層と、これに接して膜厚3μmの柔軟質シリカガラス膜とからなる被覆層を形成した。

【0126】次いで、この表面にn/(m+n)が0.1のペルヒドロシラザン-メチルヒドロシラザン共重合物を20重量%含むキシレン溶液を、同じくスピンコート法にて塗布し、大気中にて320℃で1時間加熱し、膜厚0.3μmの緻密質シリカガラス膜を形成した。作成した被覆層の膜厚は、5.8μmであった。

【0127】(比較例11) 平均表面粗さRaが3.2μmで、すべての端部稜線をR0.2で面取りを行った20mm×20mm×2tのサイズで平均表面粗さRaが3.2μmのステンレス板を用意し、すべての端部稜線をR0.2で面取りを行ない、試料とした。

【0128】(評価) 上記の実施例11～13および比較例11で得られた金属製部材について、大気中300℃で3時間の加熱試験及び10%塩酸溶液に24時間浸漬する浸漬試験を行った。その結果を表3及び表4に示す。

【表3】

大気雰囲気にて 300℃ 3時間加熱

	クラックの有無	変色の有無
実施例 11	◎	◎
実施例 12	◎	◎
実施例 13	◎	◎
比較例 11	—	×

【0129】

【表4】

塩酸溶液 10% 浸漬 24 時間

	クラックの有無	腐食の有無
実施例 11	◎	◎
実施例 12	◎	◎
実施例 13	◎	◎
比較例 11	—	×

【0130】ここで、上記の加熱試験及び浸漬試験の特性評価における判定基準は、上述した実施例1～8及び比較例1、2と全く同様とした。表3及び表4の結果から明らかなように、実施例11～13では、いずれも表面の変色、クラック発生及び膜剥離は認められなかった。一方、表面被覆層を形成しなかった比較例11は試料全表面に腐食が進行していた。

【0131】以上、本発明のコーティング膜とそれが施された部材及びコーティング膜の製造方法の各実施形態について図面に基づき説明してきたが、具体的な構成は上記各実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で設計の変更等が可能である。

【0132】例えば、基体としてステンレススチール板を用いたが、ステンレススチール板以外の金属板等の各種金属部材、プラスチック板等の各種プラスチック部材、セラミックス板等の各種セラミックス部材、木材・紙・貝殻・骨・宝石等の自然部材等を必要に応じて適宜使用可能である。また、接着改良層としては、クロム(Cr)、ニッケル(Ni)、白金(Pt)、パラジウム(Pd)等の各種金属からなるメッキ層、セラミックス溶射膜、シリコンワニス、ヒートレシグラス等の有機膜等を必要に応じて適宜使用可能である。

【0133】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明のコーティング膜によれば、基体の表面および/または内面の少なくとも一部に形成されるコーティング膜が、ペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含みかつ前記ペルヒドロポリシラザンの含有量が前記ペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含むポリシラザン全体量に対して0.65～0.95である溶液を熱処理して得られる二酸化珪素を主成分とする緻密層を備えたので、基体の表面および/または内面におけるクラック等の発生を防止することができ、高濃度の酸化性物質による酸化を防止することができる。また、耐酸化性に限らず、耐食性、気体の透過防止等を向上させることができる。

【0134】本発明の他のコーティング膜によれば、基体の表面および／または内面の少なくとも一部に形成されるコーティング膜が、ペルヒドロポリシラザン単体、またはペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含みかつ前記ペルヒドロポリシラザンの含有量が前記ペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含むポリシラザン全体量に対して0.95～1.0である溶液を熱処理して得られる二酸化珪素を主成分とする緻密層上に、ペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含みかつ該ポリオルガノシラザンの含有量が前記溶液より多い第2の溶液を熱処理して得られる二酸化珪素を主成分とする第2の層を備えたので、基体の表面および／または内面を強靱な無機質層により覆うことでクラック等の発生を防止することができ、高濃度の酸化性物質による酸化を防止することができる。また、耐酸化性に限らず、耐食性、気体の透過防止等を向上させることができる。

【0135】本発明の他のコーティング膜によれば、基体の表面および／または内面の少なくとも一部に形成されるコーティング膜が、ペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含みかつ前記ペルヒドロポリシラザンの含有量が前記ペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含むポリシラザン全体量に対して0～0.65である溶液を熱処理して得られる二酸化珪素を主成分とする柔軟な層上に、ペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含みかつ該ポリオルガノシラザンの含有量が前記溶液より少ない第2の溶液を熱処理して得られる二酸化珪素を主成分とする第2の層を備えたので、コーティング膜に柔軟性を持たせるとともに、基体との熱膨張率差、変型によるストレスを緩和させることができる。また、柔軟層は厚みを持たせることができるので、緻密層を効果的に保護することができる。

【0136】本発明の部材によれば、金属、セラミックスまたは合成樹脂からなる部材の表面および／または内面の少なくとも一部に本発明のコーティング膜を形成したので、部材の表面および／または内面におけるクラック等の発生を防止ことができ、部材の高濃度の酸化性物質による酸化を防止することができる。また、耐酸化性に限らず、部材の耐食性、気体の透過防止等を向上させることができる。

【0137】本発明のコーティング膜の製造方法によれば、基体の表面および／または内面の少なくとも一部に、ペルヒドロポリシラザン及びポリオルガノシラザンを含みかつこれらの含有量が所定の割合に調整された溶液を塗布し、その後、当該溶液を熱処理し、二酸化珪素を主成分とする緻密層または柔軟層とするので、クラック等が発生するおそれがなく、高濃度の酸化性物質によ

る酸化のおそれがなく、耐食性、気体の透過防止等に優れたコーティング膜を、特殊な装置を用いることなく、容易に、基体の表面および／または内面の少なくとも一部に形成することができる。また、装置が比較的安価であり、工程も簡単であるから、得られる製品のコストダウンを図ることができる。

【0138】以上により、被覆面にクラック等が発生するおそれが無く、しかも、被覆面の耐性、特に、耐酸化性、耐食性、気体の透過防止等を向上させることができるコーティング膜を提供することができる。また、上記のコーティング膜が施された金属、セラミックスまたは合成樹脂からなる部材を提供することができる。また、本発明のコーティング膜を、特殊な装置を用いることなく、容易に形成することができ、しかも得られる製品のコストダウンを図ることができるコーティング膜の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の第1の実施の形態のコーティング膜が施されたステンレス製チャンバーを示す部分断面図である。

【図2】 本発明の第2の実施の形態のコーティング膜が施されたステンレス製チャンバーを示す部分断面図である。

【図3】 本発明の第3の実施の形態のコーティング膜が施されたステンレス製チャンバーを示す部分断面図である。

【図4】 本発明の第4の実施の形態のコーティング膜が施されたステンレス製チャンバーを示す部分断面図である。

【図5】 本発明の第5の実施の形態の金属製部材を示す断面図である。

【図6】 本発明の第6の実施の形態の金属製部材を示す断面図である。

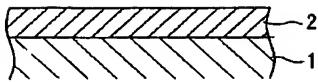
【図7】 本発明の第7の実施の形態の金属製部材を示す断面図である。

【図8】 本発明の第8の実施の形態の金属製部材を示す断面図である。

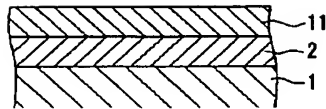
【符号の説明】

- 1 ステンレススチール板（基体）
- 2 緻密層
- 11 柔軟層
- 21 緻密層
- 31 金属製部材基体
- 32 緻密質シリカガラス膜
- 33 柔軟質シリカガラス膜
- 34 緻密質シリカガラス膜
- 41 緻密質シリカガラス膜

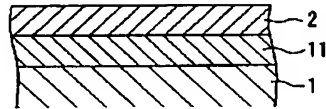
【図1】



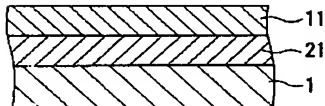
【図2】



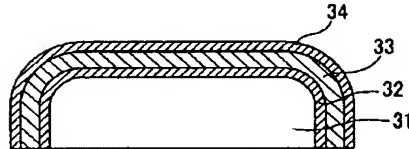
【図3】



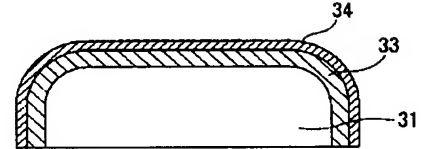
【図4】



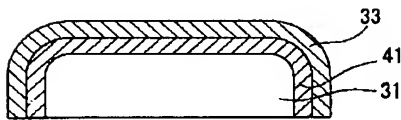
【図5】



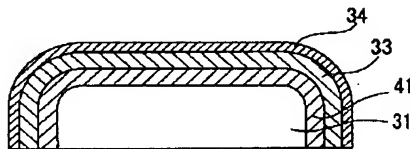
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
C 2 3 F 17/00

識別記号

F I
C 2 3 F 17/00

ターム(参考)

F ターム(参考) 4D075 AE17 BB26Y BB26Z BB28Y
BB28Z BB79Y BB79Z CA02
CA03 CA33 CA42 CA44 DA06
DB02 DB04 DB07 DB14 DB18
DB21 DB31 DC16 DC19 EA07
EB42 EB47 EB56
4F100 AA20B AA20C AA20D AB01A
AD00A AK01A AK52B AK52C
AK52D AK52K AT00A BA02
BA03 BA04 BA10A BA10B
BA10C BA10D BA13 BA27
CB00 CC00B CC00C CC00D
EH462 EJ082 EJ422 EJ862
GB90 JB02 JD02 JD03
4K062 AA01 BC30 EA02 FA12 GA01

Coating film and method of producing the same

Número de patente: US2002034885
Fecha de publicación: 2002-03-21
Inventor(es): SHINDO TOYOHICO (JP)
Solicitante(s):
Número de publicación: JP2002105676
Número de solicitud: US20010911300 20010723
Número(s) de prioridad: JP20000227036 20000727; JP20010094125 20010328
Clasificación CIP: H05C1/00; B05D1/04; H05H1/24; H01L29/12; H01L21/31; H01L21/469
Clasificación CE: C23C16/44A6
Equivalentes:

Resumen

The present invention provides a coating film, which is not likely to cause cracks on the coated surface and is also capable of improving the resistance of the coated surface, especially oxidation resistance, corrosion resistance, and gas permeation resistance, a member provided with the coating film, and a method for producing the coating film. In the coating film of the present invention, a dense layer containing silicon dioxide as a principal component, which is obtained by heat-treating a solution containing perhydropolysilazane and polyorganosilazane, a ratio of the content of perhydropolysilazane to the total amount of polysilazane including perhydropolysilazane and polyorganosilazane being from 0.65 to 0.95, in air or air containing water vapor, was formed on the surface of a stainless steel plate. According to the present invention, it becomes possible to prevent cracks from occurring on the surface of the base and to prevent oxidation due to a high-concentration acidic substance, and thus the corrosion resistance and gas permeation resistance can be prevented

Datos proporcionados por la base de datos de **esp@cenet** test - I2

(57) Scope of Claim for Patent

1. A terminal for living bodies characterized in that a terminal head portion 2 and terminal lower portion 3 having a suturing hole are connected in a unified manner, and at least a portion which contacts dermal tissue is formed of a hydroxyapatite sintered body, and further, comprises an electroconductive member 4 for electrically connecting the inside and outside of the living body and/or a through hole 6 for mechanically connecting the inside and outside of the living body.